

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁 (JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報 (A)

(11)【公開番号】

特開平11-181339

(43)【公開日】

平成11年(1999)7月6日

Public Availability

(43)【公開日】

平成11年(1999)7月6日

Technical

(54)【発明の名称】

親水性コーティング組成物

(51)【国際特許分類第6版】

C09D 7/12

5/00

5/16

C09K 3/18

【FI】

C09D 7/12 Z

5/00 Z

L

5/16

C09K 3/18

【請求項の数】

10

【出願形態】

FD

【全頁数】

10

Filing

【審査請求】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 11 - 181339

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1999 (1999) July 6 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1999 (1999) July 6 days

(54) [Title of Invention]

HYDROPHILICITY COATING COMPOSITION

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C09D 7/12

5/00

5/16

C09K 3/18

【FI】

C09D 7/12 Z

5/00 Z

L

5/16

C09K 3/18

[Number of Claims]

10

[Form of Application]

FD

[Number of Pages in Document]

10

[Request for Examination]

JP1999181339A

1999-7-6

有

Possession

(21)【出願番号】

(21) [Application Number]

特願平9-365827

Japan Patent Application Hei 9 - 365827

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成9年(1997)12月22日

1997 (1997) December 22 days

Parties

Applicants

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000010087

000010087

【氏名又は名称】

[Name]

東陶機器株式会社

TOTO LTD. (DB 69-057-3886)

【住所又は居所】

[Address]

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

Fukuoka Prefecture Kitakyushu City Kokurakita-ku Nakajima 2-1-1

Inventors

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

石橋 弘孝

Ishibashi Hirotaka

【住所又は居所】

[Address]

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
東陶機器株式会社内

Inside of Fukuoka Prefecture Kitakyushu City Kokurakita-ku Nakajima 2-1-1 Toto Ltd. (DB 69-057-3886)

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

早川 信

Hayakawa trust

【住所又は居所】

[Address]

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
東陶機器株式会社内

Inside of Fukuoka Prefecture Kitakyushu City Kokurakita-ku Nakajima 2-1-1 Toto Ltd. (DB 69-057-3886)

Abstract

(57)【要約】

(57) [Abstract]

【課題】

[Problems to be Solved by the Invention]

作業上の繁雑さが少なくかつ安全であり、環境への影響も少ない液の安定性にも優れた一液タイプの水性液からなり、室温から 200 度程度の低温で基材に固着可能であり、かつ塗膜表面が光触媒性酸化チタンの光励起に応じて高度に親水化するコーティング組成物を提供すること。

Complexity of in operation being little and safe, it consists of the aqueous solution of single liquid type which is superior even in stability of liquid whose also influence to environment is little, from room temperature with the low temperature of 200 degrees extent it is fixation possible in substrate, at sometime coated surface high-level offer coating composition which hydrophilicization it can do according to photoexcitation of photocatalytic titanium dioxide

【解決手段】

粒径 1~100nm の光触媒性酸化チタン粒子と、
粒径 1~100nm の酸化錫粒子が含有されている
pH8~12 若しくは pH0~5 の水性液からなる室温
固着可能なコティング組成物であって、基材に
塗膜を形成したときに 200~400nm の紫外線を
照射すると、それに応じて前記光触媒性酸化チ
タンが光励起され、以て親水性を呈するようにな
ることを特徴とする親水性コティング組成物。

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粒径 1~100nm の光触媒性酸化チタン粒子と、
粒径 1~100nm の酸化錫粒子が含有されている
pH8~12 若しくは pH0~5 の水性液からなる室温
固着可能なコティング組成物であって、基材に
塗膜を形成したときに 200~400nm の紫外線を
照射すると、それに応じて前記光触媒性酸化チ
タンが光励起され、以て親水性を呈するようにな
ることを特徴とする親水性コティング組成物。

【請求項 2】

シリカ及び/又はシリコンで被覆された粒径
1~100nm の光触媒性酸化チタン粒子と、粒径
1~100nm の酸化錫粒子が含有されている
pH8~12 の水性液からなる室温固着可能なコ
ティング組成物であって、基材に塗膜を形成したと
きに 200~400nm の紫外線を照射すると、それに
応じて前記光触媒性酸化チタンが光励起され、
以て親水性を呈するようになることを特徴とする
親水性コティング組成物。

【請求項 3】

粒径 1~100nm の光触媒性酸化チタン粒子と、
粒径 1~100nm の酸化錫粒子が含有されている
pH8~12 若しくは pH0~5 の水性液からなる室温
固着可能なコティング組成物であって、基材に
塗膜を形成した直後の水との接触角が 30 度以
下であり、かつ基材に塗膜を形成したときに
200~400nm の紫外線を照射すると、それに応じ
て前記光触媒性酸化チタンが光励起されて親
水性を呈するようになり、以て降雨や水洗により
表面付着堆積物が洗い流され前記塗膜表面を

photoexcitation of photocatalytic titanium dioxide.

[Means to Solve the Problems]

When with room temperature fixation possible coating
composition which consists of the aqueous solution of
photocatalytic titanium dioxide particle of particle diameter
1~100 nm and pH 8~12 or pH 0~5 where the tin oxide
particle of particle diameter 1~100 nm is contained, forming
coating in substrate, when ultraviolet light of 200 - 400 nm is
irradiated, that responding, theaforementioned photocatalytic
titanium dioxide is done photoexcitation, Through hydrophilic
coating composition. which reaches point where
hydrophilicity is displayedand makes feature

[Claim(s)]

[Claim 1]

When with room temperature fixation possible coating
composition which consists of the aqueous solution of
photocatalytic titanium dioxide particle of particle diameter
1~100 nm and pH 8~12 or pH 0~5 where the tin oxide
particle of particle diameter 1~100 nm is contained, forming
coating in substrate, when ultraviolet light of 200 - 400 nm is
irradiated, aforementioned photocatalytic titanium dioxide
photoexcitation is done in consequence of that, Through
hydrophilic coating composition. which reaches point where
hydrophilicity is displayedand makes feature

[Claim 2]

When with room temperature fixation possible coating
composition which consists of the photocatalytic titanium
dioxide particle of particle diameter 1~100 nm which was
covered with silica and/or silicone and aqueous solution of pH
8~12 where tin oxide particle of particle diameter 1~100 nm
is contained, forming coating in substrate, when ultraviolet
light of 200 - 400 nm is irradiated, theaforementioned
photocatalytic titanium dioxide photoexcitation is done in
consequence of that, Through hydrophilic coating
composition. which reaches point where hydrophilicity is
displayedand makes feature

[Claim 3]

With room temperature fixation possible coating composition
which consists of aqueous solution of photocatalytic titanium
dioxide particle of particle diameter 1~100 nm and pH 8~12
or pH 0~5 where tin oxide particle of particle diameter 1~100
nm is contained, immediately after forming coating in the
substrate, contact angle of water being 30 degrees or less , at
same time whenforming coating in substrate, when ultraviolet
light of 200 - 400 nm is irradiated, Aforementioned
photocatalytic titanium dioxide photoexcitation being done in
consequence of that,it reaches point where hydrophilicity is

清浄な状態に維持可能となることを特徴とする清浄性コーティング組成物。

【請求項 4】

シリカ及び/又はシリコンで被覆された粒径 1~100nm の光触媒性酸化チタン粒子と、粒径 1~100nm の酸化錫粒子が含有されている pH8~12 の水性液からなる室温固着可能なコーティング組成物であって、基材に塗膜を形成した直後の水との接触角が 30 度以下であり、かつ基材に塗膜を形成したときに 200~400nm の紫外線を照射すると、それに応じて前記光触媒性酸化チタンが光励起されて親水性を呈するようになり、以て降雨や水洗により表面付着堆積物が洗い流され前記塗膜表面を清浄な状態に維持可能となることを特徴とする清浄性コーティング組成物。

【請求項 5】

粒径 1~100nm の光触媒性酸化チタン粒子と、粒径 1~100nm の酸化錫粒子が含有されている pH8~12 若しくは pH0~5 の水性液からなる室温固着可能なコーティング組成物であって、基材に塗膜を形成した直後の水との接触角が 30 度以下であり、かつ基材に塗膜を形成したときに 200~400nm の紫外線を照射すると、それに応じて前記光触媒性酸化チタンが光励起されて親水性を呈するようになり、以て流水が付着して水滴が形成されるのが防止されるようになることを特徴とする視界確保性コーティング組成物。

【請求項 6】

シリカ及び/又はシリコンで被覆された粒径 1~100nm の光触媒性酸化チタン粒子と、粒径 1~100nm の酸化錫粒子が含有されている pH8~12 の水性液からなる室温固着可能なコーティング組成物であって、基材に塗膜を形成した直後の水との接触角が 30 度以下であり、かつ基材に塗膜を形成したときに 200~400nm の紫外線を照射すると、それに応じて前記光触媒性酸化チタンが光励起されて親水性を呈するようになり、以て流水が付着して水滴が形成されるのが防止されるようになることを特徴とする視界確保性コーティング組成物。

displayed, cleanliness coating composition. where the surface deposition deposit is washed away through by rainfall and and water wash theaforementioned coated surface becomes sustainable in clean state and makesfeature

[Claim 4]

With room temperature fixation possible coating composition which consists of photocatalytic titanium dioxide particle of particle diameter 1~100 nm which was covered with silica and/or silicone and aqueous solution of pH 8~12 where tin oxide particle of particle diameter 1~100 nm is contained, immediately after forming coating in substrate, contact angle of water being 30 degrees or less , at thesame time when forming coating in substrate, when ultraviolet light of 200 ~400 nm is irradiated, Aforementioned photocatalytic titanium dioxide photoexcitation being done in consequence of that,it reaches point where hydrophilicity is displayed, cleanliness coating composition. where the surface deposition deposit is washed away through by rainfall and and water wash theaforementioned coated surface becomes sustainable in clean state and makesfeature

[Claim 5]

With room temperature fixation possible coating composition which consists of aqueous solution of photocatalytic titanium dioxide particle of particle diameter 1~100 nm and pH 8~12 or pH 0~5 where tin oxide particle of particle diameter 1~100 nm is contained, immediately after forming coating in the substrate, contact angle of water being 30 degrees or less , at same time whenforming coating in substrate, when ultraviolet light of 200 - 400 nm isirradiated, Aforementioned photocatalytic titanium dioxide photoexcitation being done in consequence of that,it reaches point where hydrophilicity is displayed, retention of field of view coating composition. wherethrough running water deposits and reaches point where water drop beingformed is prevented and makes feature

[Claim 6]

With room temperature fixation possible coating composition which consists of photocatalytic titanium dioxide particle of particle diameter 1~100 nm which was covered with silica and/or silicone and aqueous solution of pH 8~12 where tin oxide particle of particle diameter 1~100 nm is contained, immediately after forming coating in substrate, contact angle of water being 30 degrees or less , at thesame time when forming coating in substrate, when ultraviolet light of 200 ~400 nm is irradiated, Aforementioned photocatalytic titanium dioxide photoexcitation being done in consequence of that,it reaches point where hydrophilicity is displayed, retention of field of view coating composition. wherethrough running water deposits and reaches point where water drop beingformed is prevented and makes feature

【請求項 7】

粒径 1~100nm の光触媒性酸化チタン粒子と、粒径 1~100nm の酸化錫粒子が含有されている pH8~12 若しくは pH0~5 の水性液からなる室温固着可能なコーティング組成物であって、基材に塗膜を形成した直後の水との接触角が 10 度以下であり、かつ基材に塗膜を形成したときに 200~400nm の紫外線を照射すると、それに応じて前記光触媒性酸化チタンが光励起されて親水性を呈するようになり、以て付着水が一様に拡がって曇りや霧りが生じるのが防止されるようになることを特徴とする防曇性コーティング組成物。

【請求項 8】

シリカ及び/又はシリコンで被覆された粒径 1~100nm の光触媒性酸化チタン粒子と、粒径 1~100nm の酸化錫粒子が含有されている pH8~12 の水性液からなる室温固着可能なコーティング組成物であって、基材に塗膜を形成した直後の水との接触角が 10 度以下であり、かつ基材に塗膜を形成したときに 200~400nm の紫外線を照射すると、それに応じて前記光触媒性酸化チタンが光励起されて親水性を呈するようになり、以て付着水が一様に拡がって曇りや霧りが生じるのが防止されるようになることを特徴とする防曇性コーティング組成物。

【請求項 9】

さらに水溶性高分子を含むことを特徴とする請求項 1~8 に記載のコーティング組成物。

【請求項 10】

さらに、銀、銅、パラジウム、白金、ロジウム、プラチウム、ルテニウム、金、亜鉛、コバルト、鉄、ニッケル、ナトリウム、リチウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム又はそれら金属の化合物の群から選ばれる 1 種以上が添加されていることを特徴とする請求項 1~9 に記載のコーティング組成物。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、室温~200 度程度の温度で基材表面に塗膜が形成可能であり、かつ塗膜を形成する

[Claim 7]

With room temperature fixation possible coating composition which consists of aqueous solution of photocatalytic titanium dioxide particle of particle diameter 1~100 nm and pH 8~12 or pH 0~5 where tin oxide particle of particle diameter 1~100 nm is contained, immediately after forming coating in the substrate, contact angle of water being 10 degrees or less, at same time when forming coating in substrate, when ultraviolet light of 200 - 400 nm is irradiated, Aforementioned photocatalytic titanium dioxide photoexcitation being done in consequence of that, it reaches point where hydrophilicity is displayed, antifogging coating composition. where through deposited water spreads evenly and haze and 霧り reaches the point where occurring is prevented and makes feature

[Claim 8]

With room temperature fixation possible coating composition which consists of photocatalytic titanium dioxide particle of particle diameter 1~100 nm which was covered with silica and/or silicone and aqueous solution of pH 8~12 where tin oxide particle of particle diameter 1~100 nm is contained, immediately after forming coating in substrate, contact angle of water being 10 degrees or less, at the same time when forming coating in substrate, when ultraviolet light of 200 - 400 nm is irradiated, Aforementioned photocatalytic titanium dioxide photoexcitation being done in consequence of that, it reaches point where hydrophilicity is displayed, antifogging coating composition. where through deposited water spreads evenly and haze and 霧り reaches the point where occurring is prevented and makes feature

[Claim 9]

Furthermore coating composition. which is stated in Claim 1~8 which includes the water soluble polymer and makes feature

[Claim 10]

Furthermore, coating composition. which is stated in Claim 1~9 where silver, copper, palladium, platinum, rhodium, プラジウム, ruthenium, gold, zinc, cobalt, iron, nickel, sodium, lithium, potassium, calcium, magnesium, strontium or one kind or more which is chosen from group of compound of those metal is added and makes feature

[Description of the Invention]

【0001】

[Technological Field of Invention]

this invention, with temperature of room temperature~200 degrees extent coating being formable in substrate surface,

ことにより基材表面を高度の親水性にす、或いは維持可能とするコーティング組成物に関する。

より詳しくは、本発明は、鏡、レンズ、板ガラスその他の透明基材の表面に塗膜を形成することにより、基材の曇りや水滴形成を防止する防曇・防滴性コーティング組成物に関する。

本発明は、また、建物や窓ガラスや機械装置や物品の表面に塗膜を形成することにより、表面が汚れるのを防止し、又は表面を雨により自己浄化(セルフクリーニング)し若しくは水により容易に清掃するコーティング組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

基材表面が親水化されると、付着水滴が基材表面に一樣に拡がるようになるので、ガラス、レンズ、鏡等の透明性部材の曇りを有効に防止でき、湿分による失透を防止できる。

また、流水が水滴状に付着するのを防止でき、雨天時の視界確保や、シャワーがかかることによる浴室鏡の視界喪失防止等に役立つ。

さらに、都市煤塵、自動車等の排気ガスに含有されるカーボンブラック等の燃焼生成物、油脂、シラント溶出成分等の疎水性汚染物質が付着しにくく、付着しても降雨や水洗により簡単に落せるようになるので便利である。

【0003】

このような事情から特に防曇塗料、外装防汚塗料の分野において、従来から親水性樹脂が提案されている(例えば、実開平 5-68006 号や、「高分子」、44 巻、1995 年 5 月号、p.307)。

また、親水化するための表面処理方法も提案されている(例えば、実開平 3-129357 号)。

【0004】

しかしながら、従来提案されている親水性樹脂は水との接触角に換算して 30~50°程度までしか親水化されず、十分な曇り防止効果が発揮できない。

また無機粘土質からなる汚染物質の付着及び

forms substrate surface in high-level hydrophilicity by at same time forming coating, or it regards coating composition which is made sustainable.

Furthermore as for details, as for this invention, it regards haze of substrate and antifogging * drip resistance coating composition which prevents water drop formation by forming coating of mirror and in surface of lens, sheet glass other transparent substrate.

As for this invention, in addition, it prevents fact that surface becomes dirty by forming coating in surface of building and the window glass and machine equipment and goods, or self purification (self-cleaning) it does surface with rain and easily it regards coating composition which cleaning is done or with water.

【0002】

[Prior Art]

When substrate surface is done hydrophilicization, because it reaches point where deposited water drop spreads to substrate surface evenly, be able to prevent the haze of glass, lens, mirror or other transparency member effectively, devitrification can be prevented with moisture.

In addition, be able to prevent fact that running water deposits in water drop, it is useful to field of view characteristic guaranty at the time of rainy sky and prevention etc of field of view loss of bathroom mirror by fact that shower catches.

Furthermore, carbon black or other combustion product, lipid, sealant eluted component or other hydrophobicity contaminant which is contained in city soot dust, automobile or other exhaust gas to be difficult to deposit, depositing, you drop simply, due to rainfall and the water wash because of it becomes easy way, it is convenient.

【0003】

From this kind of situation in field of especially antifogging paint, outdoor antifouling paint, the hydrophilic resin is proposed from until recently, (for example Japan Unexamined Utility Model Publication 5-68006 number and, "polymer", Vol.44, 1995 May number, p.307).

In addition, also surface treatment method in order hydrophilicization to do is proposed, (for example Japan Unexamined Utility Model Publication 3-129357 number).

【0004】

But, hydrophilic resin which is proposed until recently converting to the contact angle of water, hydrophilicization is done to only 30 - 50 ° extent, can show satisfactory fog prevention effect.

In addition cleanliness is not satisfactory with deposit or

降雨、水洗による清浄性が充分でない。

また、従来提案されている親水化するための表面処理方法(エッチング処理、プラズマ処理等)では、一時的に高度に親水化できてもその状態を長期間維持することができない。

【0005】

本発明者らは、PCT/WO96/29375号において、基材表面に半導体光触媒含有層を形成すると、半導体光触媒の光励起に応じて表面が高度に親水化されることを発明し、この技術をガラス、レンズ、鏡、外装材、水回り部材等の種々の複合材に適用すれば、これら複合材に優れた防曇、清浄化等の機能を付与できることを提案した。

この方法によれば、十分な曇り防止、視界確保効果が発揮され、疎水性汚染物質及び無機粘土質からなる汚染物質の付着及び降雨、水洗による清浄性が飛躍的に向上する。

また光触媒半導体の光励起に応じて親水化された状態が維持、回復される。

【0006】

また、本発明者らは、WO96/29375号において、光触媒性酸化チタン粒子とテトラエトキシラン等のシリカの前駆体からなるコーティング剤においては、室温から200度程度の低温で基材に固着可能であり、かつ該コーティング剤を基材に塗布することにより、基材表面を光触媒半導体の光励起に応じて高度に親水化しうることや0.004mW/cm²程度の微弱な紫外線照射でも親水性を長期間維持しうることを開示した。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、光触媒性酸化チタン粒子とテトラエトキシラン等のシリカの前駆体からなるコーティング剤は、テトラエトキシランが水中では徐々に加水分解し縮重合することによりシロキサン樹脂が生成しかつそれが時間の経過とともに高分子量化するために、長期間水性液の状態で保存すると、塗膜外観や耐摩耗性等の製膜性を損ねる場合があった。

rainfall, water wash of contaminant which consists of inorganic clay quality.

In addition, hydrophilicization which is proposed until recently with surface treatment methodological (etching treatment, plasma treatment etc) in order to do, hydrophilicization it being possible high-level in transient, long-term maintenance it does state, it is not possible.

【0005】

As for these inventors, when semiconductor photocatalyst containing layer is formed in substrate surface in PCT/WO 96/29375 number, surface hydrophilicization is done high-level according to photoexcitation of semiconductor photocatalyst, if you invent and glass, lens, mirror, apply this technology to member or other various composite material around external decorative material, water, antifogging, cleaning or other function which is superior in these composite material can be granted proposed.

According to this method, satisfactory fog prevention, field of view guaranty effect is shown, cleanliness improves rapidly with deposit and rainfall, water wash of contaminant which consists of hydrophobicity contaminant and inorganic clay quality.

In addition according to photoexcitation of photocatalyst semiconductor state which the hydrophilicization is done is maintained and recovers.

【0006】

In addition, as for these inventors, from room temperature with low temperature of 200 degrees extent being fixation possible in substrate regarding coating agent which consists of precursor of photocatalytic titanium dioxide particle and tetraethoxysilane or other silica in WO 96/29375 number, at same time said coating agent in substrate coating fabric in doing depending, substrate surface high-level hydrophilicity it disclosed also fact that the long-term maintenance it can do even with very weak ultraviolet light illumination of thing and 0.004 mW/cm² extent which the hydrophilicization it can do according to photoexcitation of photocatalyst semiconductor.

【0007】

[Problems to be Solved by the Invention]

But, tetraethoxysilane at underwater hydrolysis does coating agent which consists of precursor of photocatalytic titanium dioxide particle and tetraethoxysilane or other silica, gradually siloxane resin only formation that with passage of time in order molecular weight raising to do, retains with state of long period aqueous solution when by condensation polymerization doing, there were times when coating external appearance and abrasion resistance or other film manufacturability are impaired.

そのため前記コ-ティング剤は、光触媒性酸化チタン粒子の水性液とシリカの前駆体液(或いはその有機溶剤溶液)との二液タイプにするか、或いは有機溶剤を溶媒とする一液タイプにする必要があった。

【0008】

二液タイプは一液タイプに比較してコ-ティング時の作業が繁雑であり、有機溶剤を溶媒とする一液タイプでは、有機溶剤の揮発に伴う作業性や環境への影響に問題がある。

そこで、本発明では、作業上の繁雑さが少なくかつ安全であり、環境への影響も少ない一液タイプの水性液からなり、室温から 200 度程度の低温で基材に固着可能であり、かつ塗膜表面が光触媒性酸化チタンの光励起に応じて高度に親水化しうるコ-ティング組成物を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明では、上記課題を解決すべく、粒径 1~100nm の光触媒性酸化チタン粒子と、粒径 1~100nm の酸化錫粒子が含有されている pH8~12 若しくは pH0~5 の水性液からなる室温固着可能なコ-ティング組成物であって、基材に塗膜を形成したときに 200~400nm の紫外線を照射すると、それに応じて前記光触媒性酸化チタンが光励起され、以て親水性を呈するようになることを特徴とする親水性コ-ティング組成物、或いはシリカ及び/又はシリコンで被覆された粒径 1~100nm の光触媒性酸化チタン粒子と、粒径 1~100nm の酸化錫粒子が含有されている pH8~12 の水性液からなる室温固着可能なコ-ティング組成物であって、基材に塗膜を形成したときに 200~400nm の紫外線を照射すると、それに応じて前記光触媒性酸化チタンが光励起され、以て親水性を呈するようになることを特徴とする親水性コ-ティング組成物を提供する。

【0010】

本発明の好ましい態様においては、親水化の程度は、防曇性用途では水との接触角に換算して 10° 以下、より好ましくは 5° 以下;流滴による視

manufacturability are impaired.

Because of that aqueous solution of photocatalytic titanium dioxide particle and precursor liquid of the silica (Or organic solvent solution) with it designates aforementioned coating agent, as two-liquid type, it was necessary to make single liquid type which designates organic solvent as the solvent.

【0008】

As for two-liquid type job at time of coating being complicated by comparison with single liquid type, with single liquid type which designates organic solvent as solvent, there is a problem in influence to workability and environment which accompany volatilization of organic solvent.

Then, with this invention, complexity of in operation being little and safe, to consist of aqueous solution of single liquid type whose also influence to environment is little, from room temperature with low temperature of 200 degrees extent being fixation possible in substrate, at same time coated surface high-level it offers coating composition which hydrophilicization it can do it makes objective according to photoexcitation of photocatalytic titanium dioxide.

【0009】

【Means to Solve the Problems】

With this invention, in order that above-mentioned problem is solved, when with room temperature fixation possible coating composition which consists of the aqueous solution of photocatalytic titanium dioxide particle of particle diameter 1~100 nm and pH 8~12 or pH 0~5 where the tin oxide particle of particle diameter 1~100 nm is contained, forming coating in substrate, when ultraviolet light of 200 - 400 nm is irradiated, aforementioned photocatalytic titanium dioxide photoexcitation is done in consequence of that, Through when with room temperature fixation possible coating composition which consists of photocatalytic titanium dioxide particle of particle diameter 1~100 nm which was covered with hydrophilic coating composition, or silica and/or silicone which reaches point where hydrophilicity is displayed and makes feature and aqueous solution of pH 8~12 where tin oxide particle of particle diameter 1~100 nm is contained, forming coating in substrate, when ultraviolet light of 200 - 400 nm is irradiated, hydrophilic coating composition where aforementioned photocatalytic titanium dioxide photoexcitation is done in consequence of that, reaches point where through hydrophilicity is displayed and makes feature is offered.

【0010】

Regarding embodiment where this invention is desirable, as for extent of hydrophilicization, With antifogging application converting to contact angle of water, with field of view

界確保用途では水との接触角に換算して 30° 以下、より好ましくは 20° 以下;降雨や水洗による防汚性(清浄性)用途のうちの疎水性物質による汚れ(自動車等の排気ガスに含有されるカーボンブラック、大気中や浮遊する燃焼生成物、シリント溶出成分等)に対しては水との接触角に換算して 50° 以下、より好ましくは 30° 以下;降雨や水洗による防汚性(清浄性)用途のうちの疎水基及び親水基の双方を含む物質による汚れ(石鹸カス、カルボン酸系油脂、カルボン酸エステル系油脂等)に対しては水との接触角に換算して 30° 以下、より好ましくは 20° 以下;降雨や水洗による防汚性(清浄性)用途のうちの親水性物質による汚れ(粘土等)に対しては水との接触角に換算して 20° 以下、より好ましくは 5° 以下にする。

【0011】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の構成要素について説明する。

ここでいう光触媒性酸化チタンとは、酸化チタン結晶の価電子帯中の電子の励起によって正孔或いは伝導電子を生成し、それによりおそらくは表面に局所的量論欠陥を生じ、平衡量以上の化学吸着水及び物理吸着水を吸着させる作用により、基材表面を親水化できる酸化チタンをさす。

具体的物質としては、アナターゼ型酸化チタン、ブルッカイト型酸化チタン、ルチル型酸化チタンの群から選ばれる 1 種又は 2 種以上等が使用できる。

光触媒性酸化チタン粒子としては、平均粒径が 1~100nm、好ましくは 3~50nm のものを用いるのがよい。

また、光触媒性酸化チタン粒子の形状は、無定型、球状、板状、針状等のいずれでもよい。

【0012】

シリカ及び/又はシリコンで被覆された光触媒性酸化チタン粒子とは、シリカ及び/又はシリコンで不完全に被覆され、シリカ及び/又はシリコンにより完全には電子遮蔽されずに前記光触媒性を発揮する酸化チタン粒子をいう。

guaranty application converting to contact angle of water with 10 deg or less、more preferably 5 deg or less; style drops, with 30 deg or less、more preferably 20 deg or less; rainfall and water wash it becomes dirty with the hydrophobic substance among antifouling property (cleanliness) application, converting to contact angle of water vis-a-vis (combustion product、sealant eluted component etc which floats in carbon black、atmosphere which is contained in the automobile or other exhaust gas), with 50 deg or less、more preferably 30 deg or less; rainfall and water wash hydrophobic group among the antifouling property (cleanliness) application and It becomes dirty with substance which includes both parties of the hydrophilic group and converting to contact angle of water vis-a-vis (soap deposit、carboxylic acid type lipid、carboxylic acid ester type lipid etc), with 30 deg or less、more preferably 20 deg or less; rainfall and water wash it becomes dirty with hydrophilic substance among antifouling property (cleanliness) application and converting to contact angle of water vis-a-vis (clay etc), it makes 20 deg or less、more preferably 5 deg or less.

【0011】

[Embodiment of the Invention]

Next, you explain concerning constituent of this invention.

photocatalytic titanium dioxide referred to here, positive hole or conducted electron is formed with the excitation of electron in valence electron band of titanium dioxide crystal, perhaps localized quantitative theory defect is caused in surface with that, chemically adsorbed water and physically adsorbed water above equilibrium amount with action which adsorbs, to the titanium dioxide which hydrophilicization it is possible substrate surface points.

As concrete substance, you can use one, two or more kinds etc which is chosen from group of anatase titanium dioxide、brookite type titanium dioxide、rutile form titanium dioxide.

As photocatalytic titanium dioxide particle, it is good for average particle diameter to use those of 1 - 100 nm、preferably 3~50 nm.

In addition, shape of photocatalytic titanium dioxide particle is good amorphous、spherical shape、platelet、needle or other whichever.

【0012】

photocatalytic titanium dioxide particle which was covered with silica and/or silicone, it is covered imperfectly with silica and/or silicone, electron shield do to perfection by silica and/or silicone, it is the titanium dioxide particle which can show aforementioned photocatalytic.

具体的にはモノマ、オリゴマ、或いは低分子量のポリマからなるシリカの前駆体及び/又はシリコンの前駆体で光触媒性酸化チタン粒子を被覆することにより作製されたものである。

シリカ及び/又はシリコンで被覆することにより、pH8-12 のアルカリ領域での光触媒性酸化チタン粒子の分散性が向上する。

[0013]

ここでシリカの前駆体としては、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ n-プロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラメトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン等のテトラアルコキシシラン、メチルシリケート、エチルシリケート、プロピルシリケート、ブチルシリケート等のアルキルシリケート等が好適に利用できる。

また、ここでシリコン前駆体としては、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリプロポキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリブトキシシラン、n-プロピルトリブトキシシラン、イソプロピルトリブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリプロポキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等のシラン誘導体、その(部分)加水分解物、加水分解・縮合物の群から選ばれる1種以上等が好適に利用できる。

[0014]

It is something which is produced concretely by covering photocatalytic titanium dioxide particle with precursor of precursor and/or silicone of silica which consists of polymer of monomer, oligomer, or low-molecular-weight.

dispersibility of photocatalytic titanium dioxide particle with alkali domain of pH 8-12 improves by covering with silica and/or silicone.

[0013]

It can utilize tetraethoxysilane, tetraisopropoxysilane, tetra n-propoxy silane and tetrabutoxy silane, tetramethoxy silane, dimethoxy diethoxy silane or other tetraalkoxysilane; methyl silicate, ethyl silicate, propyl silicate, butyl silicate or other alkyl silicate etc ideally here as precursor of silica.

In addition, here as silicone precursor, methyl trimethoxysilane, ethyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, ethyl triethoxysilane, methyl tripropoxy silane, ethyl tripropoxy silane, n-propyl trimethoxysilane, n-propyl triethoxysilane, n-propyl tripropoxy silane, isopropyl trimethoxysilane, isopropyl triethoxysilane, isopropyl tripropoxy silane, methyl To ribibis silane, ethyl To ribibis silane, n-propyl butoxy silane, isopropyl butoxy silane, phenyl trimethoxysilane, phenyl triethoxysilane, phenyl tripropoxy silane and phenyl tributoxy silane, the;ga-glycidoxypropyl trimethoxysilane, the;ga-glycidoxypropyl triethoxysilane, the;ga-glycidoxypropyl tripropoxy silane, the;ga-methacryloxypropyl trimethoxysilane, the;ga-methacryloxypropyl triethoxysilane, the;ga-methacryloxypropyl tripropoxy silane, The;be-(3 and 4-epoxycyclohexyl) ethyl trimethoxysilane, ;be-(3 and 4-epoxycyclohexyl) ethyl triethoxysilane, ;ga-aminopropyl trimethoxysilane, the;ga-aminopropyl triethoxysilane, the;ga-mercapto propyl trimethoxysilane, the;ga-mercapto propyl triethoxysilane, trifluoropropyl trimethoxysilane, trifluoropropyl triethoxysilane, phenylmethyl diethoxy it can utilize silane, dimethyl dimethoxy silane, the dimethyl diethoxy silane, diethyl diethoxy silane, phenylmethyl dimethoxy silane, biphenyl dimethoxy silane and one kind or more etc which is chosen from group of (portion) hydrolysate, hydrolysis * condensate of the diphenyl diethoxy silane or other silane derivative, ideally.

[0014]

酸化錫粒子としては、平均粒径が 1~100nm、好ましくは 2~50nm のものを用いるのがよい。

酸化錫にはアンチモン等の金属がドープされていてもよい。

【0015】

水溶性高分子を添加すると、室温硬化時の固着性が向上する。

水溶性高分子としては、ヒドロキシアルコキシセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール-ポリ酢酸ビニル共重合体、ウレタン、アミノ基含有縮合物、アクリレート等が利用できる。

【0016】

銀、銅、パラジウム、白金、ロジウム、プラチウム、ルテニウム、金、亜鉛、コバルト、鉄、ニッケル、ナトリウム、リチウム、ストロンチウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム又はそれら金属の化合物の群から選ばれる 1 種以上が添加してもよい。

銀、銅、亜鉛又はそれら金属の化合物の群から選ばれる 1 種以上を添加することで、抗菌性を付与することができる。

パラジウム、白金、ロジウム、プラチウム、ルテニウム、金、コバルト、鉄、ニッケル又はそれら金属の化合物の群から選ばれる 1 種以上を添加することで、光半導体の光励起による酸化還元触媒性能を向上させることができる。

ナトリウム、リチウム、ストロンチウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム又はそれら金属の化合物の群から選ばれる 1 種以上を添加することで、光半導体の光励起に応じた親水化性能を向上させることができる。

【0017】

請求項 1 から 10 のコーティング組成物に、光触媒性酸化チタン及び酸化錫以外の無機酸化物を添加してもよい。

該無機酸化物としてはシリカ、セリア、ジルコニア、アルミナ、無定型酸化チタン、酸化錫、マグネシア、カルシア、イットリア、酸化マンガン、クロミア、酸化バナジウム、酸化銅、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化ルテニウム、ハフニア、酸化ストロンチウム、酸化銀、水ガラス、リチウムシリケートの群から選ばれる 1 種又は 2 種以上等が挙げられる。

【0018】

As tin oxide particle, it is good for average particle diameter to use those of 1 - 100 nm, preferably 2~50 nm.

antimony or other metal dope may be done to tin oxide.

[0015]

When water soluble polymer is added, adhering behavior at time of room temperature curing improves.

As water soluble polymer, it can utilize hydroxy alkoxy cellulose, hydroxyalkyl cellulose, polyvinyl alcohol, polyvinyl alcohol-polyvinyl acetate copolymer, urethane, amino group-containing condensate, acrylate etc.

[0016]

silver, copper, palladium, platinum, rhodium, プラジウム, ruthenium, gold, zinc, cobalt, iron, nickel, sodium, lithium, strontium, potassium, calcium, magnesium or one kind or more which is chosen from group of compound of those metal may add.

silver, copper, zinc or by fact that one kind or more which is chosen from group of compound of those metal is added, antimicrobial can be granted.

palladium, platinum, rhodium, プラジウム, ruthenium, gold, cobalt, iron, nickel or by fact that one kind or more which is chosen from group of compound of those metal is added, oxidation and reduction catalyst performance it can improve with photoexcitation of photoconductor.

sodium, lithium, strontium, potassium, calcium, magnesium or by fact that one kind or more which is chosen from group of compound of those metal is added, hydrophilicization performance which responds to the photoexcitation of photoconductor it can improve.

[0017]

It is possible to coating composition of Claims 1 through 10, to add inorganic oxide other than photocatalytic titanium dioxide and tin oxide.

You can list one, two or more kinds etc which is chosen from group of silica, ceria, zirconia, alumina, amorphous titanium dioxide, tin oxide, magnesia, calcia, yttria, manganese oxide, chromia, vanadium oxide, copper oxide, cobalt oxide, nickel oxide, ruthenium oxide, hafnia, strontium oxide, silver oxide, water glass, lithium silicate as said inorganic oxide.

[0018]

請求項1から10のコティング組成物に、層状酸化物、アパタイト、ゼオライト、活性炭、金属酸化物ゲル、金属水酸化物ゲル、ヒドロキシアパタイト、リン酸金属塩の群から選ばれる1種以上を添加してもよい。

そうすることで、メチルメルカプタン、アンモニア、アルデヒド類等の悪臭やエチレン等の青果の鮮度喪失物質やNO_x、SO_x等の有害気体等の分解反応において、本発明の部材表面への吸着性が増加し、光半導体の酸化還元触媒機能による上記物質の分解が一層促進される。

【0019】

本発明に使用できる基材としては、防曇及び流滴による視界確保用途においては、ガラス、透明プラスチック、レンズ、プリズム、鏡等の実質的に透明な基材である。

より具体的には、浴室用又は洗面所用鏡、車両用バックミラ、歯科用歯鏡、道路鏡のような鏡；眼鏡レンズ、光学レンズ、写真機レンズ、内視鏡レンズ、照明用レンズ、半導体製造用レンズのようなレンズ；プリズム；建物や監視塔の窓ガラス；自動車、鉄道車両、航空機、船舶、潜水艇、雪上車、ロプウエイのゴンドラ、遊園地のゴンドラ、宇宙船のような乗り物の窓ガラス；自動車、鉄道車両、航空機、船舶、潜水艇、雪上車、スノモビル、オートバイ、ロプウエイのゴンドラ、遊園地のゴンドラ、宇宙船のような乗り物の風防ガラス；防護用又はスポーツ用ゴーグル又はマスク（潜水用マスクを含む）のシールド；ヘルメットのシールド；冷凍食品陳列ケースのガラス；計測機器のカバガラス、及びそれら物品に貼着可能なフィルム、ワッペン等である。

【0020】

本発明に使用できる基材としては、降雨による自己浄化が期待できる屋外用途においては、例えば、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、木、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、紙、それらの組合せ、それらの積層体、それらの塗装体等である。

より具体的には、外壁や屋根のような建物外装；窓枠；自動車、鉄道車両、航空機、船舶、自転車、オートバイのような乗物の外装及び塗装；窓ガラス；看板、交通標識、防音壁、ビニルハウス、碑子、乗物用カバー、テント材、反射板、雨戸、網戸、太陽電池用カバー、太陽熱温水器等の集熱器用カバー、街灯、舗道、屋外照明、人工滝・人工噴水用石材・タイル、橋、温室、外壁材、壁間や硝子間のシラ、ガードレール、ベラン

It is possible to coating composition of Claims 1 through 10, to add one kind or more which is chosen from group of layer oxide, apatite, zeolite, activated carbon, metal oxide gel, metal hydroxide gel, hydroxyapatite, metal phosphate.

So, by fact that it does, adsorptivity to member surface of this invention increases in freshness loss substance and NO_x, SO_x or other toxic gas or other hydrolysis reaction of methyl mercaptan, ammonia, aldehydes or other bad odor and the ethylene or other blue fruit, disassembly of above-mentioned substance is more promoted with oxidation and reduction catalytic function of photosemiconductor.

【0019】

As substrate which can be used for this invention, glass, transparent plastic, lens, prism, mirror or other it is a transparent substrate substantially antifogging and style with dropregarding field of view guaranty application.

More concrete, for bathroom or back mirror, dental tooth mirror for bathroom mirror, vehicle, mirror like road face; window glass; automobile, railroad vehicle, airplane, ship, diving boat of lens; prism; building and supervisory column like the lens for lens, semiconductor manufacture of eyeglass lens, optical lens, camera lens, microscope lens, illumination, gondola of snowmobile, rope way and the gondola of amusement park, window glass; automobile, railroad vehicle, airplane, ship, diving boat of vehicle like the aerospace, gondola of snowmobile, snowmobile, motorcycle, rope way and gondola of amusement park, For windshield; protection of vehicle like aerospace or it is a goggles for the sports or a cover glass, of glass; measurement equipment of shield; frozen food display case of the shield; helmet of mask (mask for diving is included.) and in those goods a adherable film, emblem etc.

【0020】

for example metal, ceramic, glass, plastic, wood, they are those combinations of stone and cement, concrete, fiber, cloth, paper, and those painted article etc of those laminate, regarding outdoors application which can expect self purification with rainfall as substrate which can be used for this invention.

More concrete, outdoor of passenger vehicle like building outdoor; window frame; automobile, railroad vehicle, airplane, ship, bicycle, motorcycle like exterior wall and roof and cover, tent material, deflector, storm door, net door for coating; window glass; signboard, traffic sign, soundproof wall, vinyl house, insulator, passenger vehicle, sealer, guard rail, veranda, automatic vending machine, air conditioner exterior machine, outdoors bench, various display equipment, shutter, fee places

ダ、自動販売機、エアコン室外機、屋外ベンチ、各種表示装置、シャッター、料金所、料金ボックス、屋根樋、車両用ランプ保護カバー、防塵カバー及び塗装、機械装置や物品の塗装、広告塔の外装及び塗装、構造部材、及びそれら物品に貼着可能なフィルム、ワッペン等である。

【0021】

本発明に使用できる基材としては、水洗による清浄化が期待できる用途においては、例えば、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、木、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、紙、それらの組合せ、それらの積層体、それらの塗装体等である。

より具体的には、上記屋外用途部材が含まれることは勿論、その他に、建物の内装材、窓ガラス、住宅設備、トイレ用部材、便器、浴室用部材、浴槽、洗面化粧台、照明器具、台所用部材、台所用品、食器、食器乾燥器、換気扇、流し、調理レンジ、キッチンフード、食器洗浄機、キッチンバック、窓レール、窓枠、空調機、トンネル内壁、トンネル内照明、及びそれら物品に貼着可能なフィルム、ワッペン等である。

【0022】

本発明に使用できる基材としては、乾燥促進が期待できる用途においては、例えば、窓サッシ、熱交換器用放熱フィン、舗道、浴室用洗面所用鏡、ビニルハウス天井、洗面化粧台、自動車ボディ、浴室天井、冷蔵/冷凍ショーケース、浴槽エプロン及びそれら物品に貼着可能なフィルム、ワッペン等である。

【0023】

本発明に使用できる基材は上記以外にも着雪防止、気泡付着防止、生体親和性向上等に利用できる。

着雪防止性は特に表面粗さ $1\mu\text{m}$ 以下の表面層を設けると顕著に優れた特性が得られ、例えば、雪国用屋根材、アンテナ、送電線及びそれら物品に貼着可能なフィルム、ワッペン等を含む基材に適用可能である。

【0024】

between cover, solar heat water heater or other heat collection skillful cover, streetlamp, pavement for solar battery, stone * tile, bridge and greenhouse, exterior wall material, wall for outdoors illumination, artificial Taki * artificial fountain and between glass, It is a outdoor and a coating, structural component, of coating, advertising tower of lamp protective cover, dustproofing cover and coating, machine equipment and goods for fee box, roof trough, vehicle and in those goods a adherable film, emblem etc.

【0021】

for example metal, ceramic, glass, plastic, wood, they are those combinations of stone and cement, concrete, fiber, cloth, paper, and those painted article etc of those laminate, regarding application which can expect cleaning with water wash as substrate which can be used for the this invention.

Fact that more concretely, above-mentioned outdoors application member is included of course, in addition, is illumination, inside member, kitchen goods, cookware, cookware dryer, ventilation fan, sink for the member, bath, bathroom sink, lighting fixture, kitchen of member, toilet, bathroom of interior finishing, window glass, housing, toilet of building and cooking range, kitchen food, cookware cleaner, kitchen back, window rail, window frame, air conditioner, tunnel inside wall, tunnel and in those goods adherable film, emblem etc.

【0022】

heat radiating fin, pavement for for example window sash, heat exchanger, it is a bathroom mirror, vinyl house ceiling, bathroom sink, automobile body, bathroom ceiling, refrigeration /refrigerated showcase, bath apron for bathroom and in those goods a adherable film, emblem etc regarding application which can expect drying promotion as substrate which can be used for the this invention.

【0023】

In addition to description above it can utilize substrate which can be used for this invention in prevention of snow adhesion, gas bubble deposition prevention, bioaffinity improvement etc.

It is applicable in substrate where as for prevention of snow adhesion characteristic when the surface layer of especially surface roughness $1\mu\text{m}$ or less is provided, characteristic which is superior remarkably is acquired, includes roofing material, antenna, transmission line for for example snow country and adherable film, emblem etc in those goods.

【0024】

光触媒性酸化チタンの光励起は、光触媒性酸化チタン結晶の伝導電子帯と価電子帯との間のエネルギーギャップよりも大きなエネルギー(すなわち短い波長)を有する光を光触媒性酸化チタンに照射して行う。

より具体的には、光半導体がアナタ-ゼ型酸化チタンの場合には波長 387nm 以下、ルチル酸化チタンの場合には波長 413nm 以下の光を含む光線を照射する。

上記光半導体の場合は、紫外線光源により光励起されるので、光源としては、蛍光灯、白熱電灯、メタルハライドランプ、水銀ランプのような室内照明、太陽光や、それらの光源を低損失のファイバで誘導した光源、殺菌灯のような特殊光源等を利用できる。

複合材表面の親水化に必要な、光半導体を光励起するために必要な光の照度は、 0.0001 mW/cm^2 以上、好ましくは 0.001 mW/cm^2 以上、より好ましくは 0.01 mW/cm^2 以上である。

また照射波長は人の目に触れる場所では 300nm 以上であるのが好ましい。

【0025】

請求項 1~10 のコティング組成物に含まれる酸化錫粒子の添加量は適宜決定されてよいが、例えば光触媒性酸化チタン粒子 1 重量部に対して 100 重量部以下であり、より好ましくは 50 重量部以下であり、最も好ましくは 10 重量部以下である。

また、0.01 重量部以上が好ましく、より好ましくは 0.05 重量部以上であり最も好ましくは 0.1 重量部以上である。

【0026】

また請求項 9 及び 10 のコティング組成物に含まれる水溶性高分子の添加量は適宜決定されてよいが、光触媒性酸化チタン粒子と酸化錫粒子の合計重量に対して 1 重量部以下であり、より好ましくは 0.5 重量部以下であり、最も好ましくは 0.2 重量部以下である。

また、0.01 重量部以上が好ましく、より好ましくは 0.02 重量部以上であり最も好ましくは 0.05 重量部以上である。

またコティング液全体重量に対しては 0.1 重量部以下である。

Irradiating light which possesses large energy (Namely short wavelength) in comparison with conducted electron band of photocatalytic titanium dioxide crystal and energy gap between valence electron band to photocatalytic titanium dioxide, it does photoexcitation of photocatalytic titanium dioxide.

More concretely, when photoconductor is anatase titanium dioxide, when it is a wavelength 387 nm or less, rutile titanium dioxide, the light beam which contains light of wavelength 413 nm or less is irradiated.

In case of above-mentioned photoconductor, because photoexcitation it is done by ultraviolet light source, interior illumination, sunlight like fluorescent lamp, tungsten lamp, metal halide lamp, mercury lamp as light source, and special light source etc like light source, sterilization lamp which induced those light source with fiber of low loss can be utilized.

It is necessary for hydrophilicization of composite material surface, illumination of light which is necessary in order photoexcitation to do photoconductor, above preferably 0.001 mW/cm^2 and above more preferably 0.01 mW/cm^2 is 0.0001 mW/cm^2 or more.

In addition as for lighting wavelength with site which is touched to eye of person it is desirable to be 300 nm or greater.

【0025】

addition quantity of tin oxide particle which is included in coating composition of Claim 1~10 appropriately may be decided, but with 100 parts by weight or less, with more preferably 50 parts by weight or less, it is a most preferably 10 parts by weight or less vis-a-vis for example photocatalytic titanium dioxide particle 1 part by weight.

In addition, 0.01 part by weight or more are desirable, it is above most preferably 0.1 weight section with more preferably 0.05 parts by weight or more.

【0026】

In addition addition quantity of water soluble polymer which is included in coating composition of Claim 9 and 10 appropriately may be decided, but with 1 part by weight or less, with the more preferably 0.5 parts by weight or less, it is a most preferably 0.2 parts by weight or less vis-a-vis total weight of photocatalytic titanium dioxide particle and tin oxide particle.

In addition, 0.01 part by weight or more are desirable, it is a most preferably 0.05 parts by weight or more with more preferably 0.02 parts by weight or more.

In addition in 0.1 weight sections or less, with more

部以下であり、より好ましくは 0.05 重量部以下であり、最も好ましくは 0.02 重量部以下である。

また、0.0001 重量部以上が好ましく、より好ましくは 0.0005 重量部以上であり最も好ましくは 0.001 重量部以上である。

【0027】

請求項 1~10 のコ-ティング組成物における溶媒の量は、上記した光触媒性酸化チタン粒子及び酸化錫粒子(及び水溶性高分子が添加されている場合にはこれも加算する)等の固形分量の濃度(以下、「固形分濃度」ということがある)を組成物中で 0.01~50 重量%、より好ましくは 0.05~20 重量%、最も好ましくは 0.1~10 重量%の範囲に置くのが好ましい。

固形分濃度が 10 重量%を超えると、組成物が適用された表面が白濁した外観を有し又は干渉縞を有してしまうので、ペイント用途ならばよいが、透明薄膜を形成する必要のある用途には好ましくない。

また、固形分濃度が 0.01 重量%未満であると、十分な親水性表面を効率良く形成することができなくなるおそれがある。

より好ましい下限値は 0.1 重量%である。

【0028】

請求項 1~10 のコ-ティング組成物は、上記の外に任意の成分を含むことができる。

請求項 1~10 のコ-ティング組成物は、屈折率 2 以下である物質を含むことができる。

屈折率 2 以下の物質の添加によって、適用された表面において可視光の反射を有効に防止できるとの利点が得られる。

本発明による組成物に添加が可能な屈折率 2 以下の物質としては、シリカ(屈折率 1.5)、炭酸カルシウム(同 1.6)、水酸化カルシウム(同 1.6)、炭酸マグネシウム(同 1.5)、炭酸ストロンチウム(同 1.5)、ドロマイト(同 1.7)、フッ化カルシウム(同 1.4)、フッ化マグネシウム(同 1.4)、アルミナ(同 1.6)、ケイ砂(同 1.6)、ゼオライト(同 1.5)、モンモリロナイト(同 1.5)、カオリン(同 1.6)、セリサイト(同 1.6)、酸化第二鉄(同 1.8)、酸化イットリウム(同 1.9)等が挙げられる。

【0029】

請求項 1~10 のコ-ティング組成物は、さらに界面

preferably 0.05 parts by weight or less, it is a most preferably 0.02 parts by weight or less vis-a-vis coating total liquid weight.

In addition, 0.0001 part by weight or more are desirable, it is a most preferably 0.001 part by weight or more with more preferably 0.0005 parts by weight or more.

【0027】

As for quantity of solvent in coating composition of Claim 1~10, concentration (Below, "solid component concentration" with you say, is.) of photocatalytic titanium dioxide particle and tin oxide particle (When and water soluble polymer is added, it adds this.) or other solids content which were inscribed it is desirable to place in range of 0.01 - 50 weight%, more preferably 0.05~20 weight%, most preferably 0.1~10 weight% in composition.

When solid component concentration exceeds 10 weight%, surface where composition is applied to have external appearance which clouding is done because or it possesses the interference fringe, it should have been a paint application, but it is not desirable in the application where it is necessary to form transparent thin film.

In addition, when solid component concentration is under 0.01 weight%, sufficient hydrophilic surface efficiently is formed is a possibility of becoming impossible.

A more desirable lower limit is 0.1 weight%.

【0028】

coating composition of Claim 1~10 includes component of option outside description above, it is possible.

coating composition of Claim 1~10 includes substance which is a index of refraction 2 or less, it is possible.

When with addition of substance of index of refraction 2 or less, reflection of visible light can be prevented effectively in surface which is applied, benefit is acquired.

silica (index of refraction 1.5), calcium carbonate (Same 1. 6), calcium hydroxide (Same 1. 6), magnesium carbonate (Same 1. 5), strontium carbonate (Same 1. 5), dolomite (Same 1. 7), calcium fluoride (Same 1. 4), magnesium fluoride (Same 1. 4), alumina (Same 1. 6), silica sand (Same 1. 6), zeolite (Same 1. 5), montmorillonite (DANA 71.3.1a.2) (Same 1. 5), kaolin (Same 1. 6), sericite (DANA 71.2.2a.1) (Same 1. 6), the iron (II) oxide (Same 1. 8), you can list yttrium oxide (Same 1. 9) etc as substance of the index of refraction 2 or less whose with this invention addition is possible in composition.

【0029】

coating composition of Claim 1~10 furthermore includes

活性剤を含むことができる。

界面活性剤は、光触媒粒子 1 重量部に対して、10 重量部未満、より好ましくは、0.1~2 重量部程度添加されるのが好ましい。

本発明による組成物に添加が可能な界面活性剤の例としては、スルホン酸ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルアンモニウム塩、スルホン酸ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルナトリウム塩、脂肪酸カリセッケン、脂肪酸ナトリウムセッケン、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、アルキルサルフェート、アルキルエーテルサルフェート、アルキルサルフェートソダ塩、アルキルエーテルサルフェートソダ塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートソダ塩、アルキルサルフェート TEA 塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート TEA 塩、2-エチルヘキシルアルキル硫酸エステルナトリウム塩、アシルメチルタウリン酸ナトリウム、ラウロイルメチルタウリン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スルホコハク酸ラウリル 2 ナトリウム、ポリオキシエチレンスルホコハク酸ラウリル 2 ナトリウム、ポリカルボン酸、オレオイルザルコシン、アミドエーテルサルフェート、ラウロイルザルコシネート、スルホ FA エステルナトリウム塩等のアニオン性界面活性剤；

ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンアセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウラト、ポリオキシエチレンステアレト、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレエト、ソルビタンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル、ポリエーテル変性シリコン、ポリエステル変性シリコン、ソルビタンラウラト、ソルビタンステアレト、ソルビタンパルミテト、ソルビタンセスキオレエト、ソルビタンオレエト、ポリオキシエチレンソルビタンラウラト、ポリオキシエチレンソルビタンステアレト、ポリオキシエチレンソルビタンパルミテト、ポリオキシエチレンソルビタンオレエト、グリセロールステアレト、ポリグリセリン脂肪酸エステル、アルキルアルキルアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド、オキシエチレンドデシルアミン、ポリオキシエチレンドデシルアミン、ポリオキシエ

detergent, it is possible.

As for detergent, under 10 parts by weight, more preferably, 0.1~2 parts by weight extent it is desirable vis-a-vis photocatalyst particle 1 part by weight, to be added.

As example of detergent whose with this invention addition is possible in composition, sulfonic acid polyoxyethylene alkyl phenyl ether ammonium salt, sulfonic acid polyoxyethylene alkyl phenyl ether sodium salt, aliphatic acid potassium soap, fatty acid sodium salt soap, sodium dioctyl sulfosuccinate, alkyl sulfate, alkyl ether sulfate, alkyl sulfate sodium salt, alkyl ether sulfate sodium salt, polyoxyethylene alkyl ether sulfate, polyoxyethylene alkyl ether sulfate sodium salt, alkyl sulfate TEA salt, polyoxyethylene alkyl ether sulfate TEA salt, 2-ethylhexyl sodium alkyl sulfonate ester salt, acyl methyl taurine acid sodium and lauroyl methyl taurine acidsodium, sodium dodecyl benzene sulfonate, sulfosuccinic acid lauryl disodium, polyoxyethylene sulfosuccinic acid lauryl disodium, polycarboxylic acid, oleoyl sarcosine, amide ether sulfate, lauroyl sarcosinate, sulfo FA ester sodium salt or other anionic surfactant;

polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene tridecyl ether, polyoxyethylene acetyl ether, polyoxyethylene stearyl ether, polyoxyethylene oleyl ether, polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl ester, polyoxyethylene alkylphenol ether, polyoxyethylene nonyl phenyl ether, polyoxyethylene octyl phenyl ether, polyoxyethylene reverse side -jp7, polyoxyethylene stearate, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, polyoxyethylene oleate, sorbitan alkyl ester, polyoxyethylene sorbitan alkyl ester, polyether modified silico - ン and polyester modified silicone, sorbitan reverse side -jp7, sorbitan stearate, sorbitan palmitate, sorbitan sesquioleate, sorbitan oleate, polyoxyethylene sorbitan reverse side -jp7, polyoxyethylene sorbitan stearate, polyoxyethylene sorbitan palmitate, polyoxyethylene sorbitan oleate, glycerol stearate, polyglycerine fatty acid ester, alkyl alkylolamide, lauric acid diethanol amide and oleic acid diethanol amide, oxyethylene group dodecyl amine, polyoxyethylene dodecyl amine, polyoxyethylene alkyl amine, polyoxyethylene octadecyl amine, polyoxyethylene alkyl propylene diamine, polyoxyethylene oxypropylene block polymer, polyoxyethylene stearate or other nonionic surfactant;

チレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンオクタデシルアミン、ポリオキシエチレンアルキルプロピレンジアミン、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンステアレート等のノニオン性界面活性剤;

ジメチルアルキルベタイン、アルキルグリシン、アミドベタイン、イミダゾリン等の両性界面活性剤;オクタデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、1-ヒドロキシ-2-アルキルイミダゾリン 4 級塩、アルキルイソキノリニウムブロマイド、高分子アミン、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルイミダゾリン 4 級塩、ジアルキルジメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルアミン酢酸塩、テトラデシルアミン酢酸塩、アルキルプロピレンジアミン酢酸塩、ジデシルジメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤等が挙げられる。

【0030】

請求項 1~10 のコティング組成物は、pH 調整のために酸又は塩基を含むことができる。

請求項 1~10 のコティング組成物に添加が可能な酸の例としては、硝酸、硫酸、塩酸、プロピオン酸、酢酸、マレイン酸、アジピン酸、フマル酸、フタル酸、吉草酸、クエン酸、乳酸、酪酸、リンゴ酸、ピクリン酸、ギ酸、炭酸、リン酸、シュウ酸、フッ酸、リボ酸、フェノール、p-トルエンスルホン酸、トリクロル酢酸塩素酸、オキサロ酢酸、コハク酸、グルタル酸、アコニット酸、ビルビン酸、亜硝酸、亜塩素酸、次亜塩素酸、ラウリル酸、リノール酸、オレイン酸、パルミチン酸等が挙げられる。

請求項 1~10 のコティング組成物に添加が可能な塩基の例としては、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ナトリウムメチラト、酢酸ナトリウム、ギ酸ナトリウム、酢酸カリウム、ギ酸カリウム、プロピオン酸カリウム、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。

You can list dimethyl alkyl betaine, alkyl glycine, amide betaine, imidazoline or other amphoteric surfactant; octadecyl dimethyl benzyl ammonium chloride, alkyl dimethyl benzyl ammonium chloride, tetradecyl dimethyl benzyl ammonium chloride, dioleil dimethyl ammonium chloride, 1- hydroxy-2- alkyl imidazoline quaternary salt, alkyl iso quinolinium bromide, polymer amine, octadecyl trimethyl ammonium chloride, alkyl trimethyl ammonium chloride, dodecyl trimethyl ammonium chloride, hexadecyl trimethyl ammonium chloride, behenyl trimethyl ammonium chloride, alkyl imidazoline quaternary salt, dialkyl dimethyl ammonium chloride, octadecyl amine acetic acid salt, tetradecyl amine acetic acid salt, alkyl propylene diamine acetic acid salt, di decyl dimethyl ammonium chloride or other cationic surfactant etc.

【0030】

coating composition of Claim 1~10 includes acid or base because of pH adjustment, it is possible .

You can list nitric acid, sulfuric acid, hydrochloric acid, propanoic acid, acetic acid, maleic acid, adipic acid, fumaric acid, phthalic acid, valeric acid, citric acid, lactic acid, butanoic acid, malic acid, picric acid, formic acid, carbon dioxide, phosphoric acid, oxalic acid, hydrofluoric acid, jp9 9 acid, phenol, p-toluenesulfonic acid, trichloroacetic acid chloric acid, oxalo acetic acid, succinic acid, glutaric acid, aconitic acid, pyruvic acid, nitrous acid, chlorous acid, hypochlorous acid, lauric acid, linolic acid, oleic acid, palmitic acid etc as example of acid whose addition is possible in coating composition of Claim 1~10.

You can list ammonia, sodium hydroxide, lithium hydroxide, potassium hydroxide, magnesium hydroxide, calcium hydroxide, strontium hydroxide, sodium carbonate, potassium carbonate, sodium methylate, sodium acetate, sodium formate, potassium acetate, formic acid potassium, potassium propionate, tetramethyl ammonium chloride, tetramethyl ammonium hydroxide etc as example of base whose addition is possible in coating composition of Claim 1~10.

【0031】

請求項 1~10 のコティング組成物は、部材の表面に適用されたとき平滑な表面を形成できるよう、レベリング剤を少量含んでなることができる。

レベリング剤の添加は、とりわけ大型の物品に本発明による組成物を適用する場合に有利である。

エチレングリコール、モノアセトンアルコール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、ジプロピレングリコール、プロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブトキシ-2-プロパノール、1-プロポキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジアセトンアルコール、セロソルブ等が好適に利用できる。

【0032】

請求項 1~10 のコティング組成物は、ブリキ容器やライニング金属からなる容器に保管する場合、さらに金属部材上に適用される場合には、pH3~5 程度の弱酸性又は pH8~12 程度の塩基性であるのが好ましい。

【0033】

請求項 1~10 のコティング組成物は、さらに、場合により、顔料、染料、保存安定剤、噴射剤等を添加することが可能である。

【0034】

本発明による組成物は、その表面を親水性としたい部材の表面に適用され、その後乾燥固化されて薄膜とされる。

ここで乾燥は自然乾燥又は加熱による乾燥のいずれであってもよい。

【0035】

部材表面に塗膜により形成される表面層の膜厚は、0.4 μ m 以下にするのが好ましい。

そうすれば、光の乱反射による白濁を防止することができ、表面層は実質的に透明となる。

さらに、表面層の膜厚を、0.2 μ m 以下にすると一層好ましい。

【0031】

coating composition of Claim 1~10 becomes, when being applied to surface of the member, in order to be able to form smooth surface, trace including the leveling agent, it is possible.

Addition of leveling agent, when especially composition is applied to the goods of large type with this invention, is profitable.

ethyleneglycol, mono acetone alcohol, diacetone alcohol, ethylene glycol monomethyl ether, 4- hydroxy-4- methyl -2- pentanone, dipropylene Glico - Lu, propylene glycol, tripropylene Glico - it can utilize Lu and 1 -ethoxy -2- propanol, 1- butoxy -2- propanol, 1- propoxy -2- propanol, propylene glycol monomethyl ether, dipropylene Glico - Lu monomethyl ether, dipropylene Glico - Lu monoethyl ether, tripropylene Glico - Lu monomethyl ether, diacetone alcohol, cellosolve etcideally.

【0032】

As for coating composition of Claim 1~10, when it keeps in container which consists of tinplate container and lining metal, when furthermore it is applied on metal component, it is desirable to be a weak acidity of pH 3~5 extent or a basic of pH 8~12 extent.

【0033】

As for coating composition of Claim 1~10, furthermore, from when, adds pigment, dye, storage stabilizer, propellant etc is possible.

【0034】

composition is applied by surface of member where you want to designate surface as hydrophilicity with this invention, after that drying and solidification is done and makes thin film.

Here drying with natural drying or heating is good with whichever of drying.

【0035】

As for film thickness of surface layer which is formed to member surface by the coating, it is desirable to make 0.4; μ m or less.

So, if it does, clouding is prevented with diffuse reflectance of light to be possible, surface layer substantially becomes transparent.

Furthermore, when film thickness of surface layer, is designated as 0.2; μ m or less, it is more desirable.

そうすれば、光の干渉による表面層の発色を防止することができる。

また、表面層が薄ければ薄いほどその透明度は向上する。

更に、膜厚を薄くすれば、表面層の耐摩耗性が向上する。

このような薄膜を形成するためには、本発明による組成物を部材表面に $0.0001\sim 20\text{mg}/\text{cm}^2$ 程度適用するのが好ましく、より好ましくは $0.0005\sim 1\text{mg}/\text{cm}^2$ 程度の範囲である。

【0036】

本発明による組成物の部材表面への適用方法は適宜選択されてよいが、例えばスプレ-コティング法、ディップコティング法、フロ-コティング法、スピニコティング法、ロールコティング法、刷毛塗り、バ-コティング法、スポンジ塗り等の方法が好適に利用できる。

【0037】

【実施例】

実施例 1.(酸化チタン+酸化錫、固形分濃度 10 重量%)

表面をシリカで被覆した酸化チタン粒子を分散したゾル(pH7、固形分濃度 10 重量%、平均粒径約 30nm)と、酸化錫ゾル(pH10、固形分濃度 10 重量%、平均粒径約 3nm)を重量比 1/9 及び 3/7 になるように混合した液を、それぞれガラス基板上にフロ-コティング法で塗布し、室温で乾燥固化させることにより、#1 試料、#2 試料を得た。

作製試料について、製造直後の水との接触角、室内照明照射下での親水化/親水維持性能、耐摩耗性、耐水性を評価した。

製造直後の水との接触角は#1 試料(1/9)では 5° 、#2 試料では(3/7)では 2° であった。

室内照明照射下での親水化/親水維持性能は、白色蛍光灯(東芝製、20W、FL20SS・W/18)により試料表面に照度 $0.01\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射し水との接触角の時間的変化を測定することにより評価した。

#1 試料では 96 時間後に 2° まで下がり、その後、400 時間経過後に測定しても 2° を維持していた。

So, if it does, coloration of surface layer can be prevented by interference of light.

In addition, if surface layer is thin, clarity of thin extent improves.

Furthermore, if film thickness is made thin, abrasion resistance of surface layer improves.

In order to form this kind of thin film, with this invention composition $0.0001\sim 20\text{mg}/\text{cm}^2$ extent it is desirable in member surface to apply, it is a range of the more preferably $0.0005\sim 1\text{mg}/\text{cm}^2$ extent.

【0036】

Application method to member surface of composition may be selected appropriately with this invention, but it can utilize for example spray coating method, dip coating method, flow coating method, spin coating method, roll coating method, brush coating, bar coating, sponge coating or other method ideally.

【0037】

[Working Example(s)]

Working Example 1. (titanium dioxide+tin oxide, solid component concentration 10 weight%)

sol which disperses titanium dioxide particle which covered surface with the silica (pH 7, solid component concentration 10 weight%, average particle diameter approximately 30 nm) with, liquid which in order to become weight ratio 1/9 and 3/7, mixes tin oxide sol (pH 10, solid component concentration 10 weight%, average particle diameter approximately 3 nm), on respective glass substrate coating fabric was done with flow coating method, # 1 sample, #2 sample was acquired by drying and solidification doing with the room temperature.

Concerning production sample, hydrophilicization/hydrophilic maintainability talent under contact angle, interior illumination irradiating of water immediately after producing, abrasion resistance, water resistance was appraised.

contact angle of water immediately after producing was # with 1 sample (1 / 9) 5° , # with 2 sample with (3 / 7) 2° .

hydrophilicization/hydrophilic maintainability talent under interior illumination irradiating irradiated ultraviolet light of illumination $0.01\text{mW}/\text{cm}^2$ to sample surface with white fluorescent lamp (Toshiba Corp. (DB 69-054-3517) make, 20 W, FL20SS* W/18) and appraised by measuring temporal variation of contact angle of water.

With 1 sample 2 * to it went down 96 hours, later after that, measured 400 hour lapses and later 2 * had maintained.

いた。

#2 試料では 96 時間経過後は 2°であり、400 時間経過後に測定しても 4°程度の高度な親水性を維持した。

耐摩耗性は、プラスチック消しゴムを用いた摺動試験で評価した。

その結果、#1 試料、#2 試料共に 10 回摺動しても剥れなかった。

耐水性は、24 時間室温にて試料を水中に半分浸漬し、室温で数時間乾燥後、目視にて、浸漬部と非浸漬部との外観を対比することにより行った。

その結果、#1 試料、#2 試料共に異常は観察されなかった。

【0038】

実施例 2.(酸化チタン+酸化錫、固形分濃度 5 重量%)

表面をシリカで被覆した酸化チタン粒子を分散したゾル(pH7、固形分濃度 10 重量%、平均粒径約 30nm)と、酸化錫ゾル(pH10、固形分濃度 10 重量%、平均粒径約 3nm)を重量比 1/9、3/7、5/5、7/3、9/1 になるように混合した液を、超純水で固形分濃度 5 重量%になるように希釈し、それぞれガラス基板上にフロ-コ-ティング法で塗布し、室温で乾燥固化させることにより、#3 試料~#7 試料を得た。

作製試料について、製造直後の水との接触角、室内照明照射下での親水化/親水維持性能を評価した。

製造直後の水との接触角は#3 試料~#7 試料のいずれも 2°であった。

室内照明照射下での親水化/親水維持性能は、白色蛍光灯(東芝製、20W、FL20SS・W/18)により試料表面に照度 0.01mW/cm² の紫外線を照射し、320 時間後及び 500 時間後の水との接触角を測定することにより評価した。

#3 試料(1/9)では 320 時間後は 3°、500 時間後も 3°を維持した。

#4 試料(3/7)では 320 時間後は 2°、500 時間後も 2°を維持した。

#5 試料(5/5)では 320 時間後には 0°となり、500

After # with 2 sample 96 -hour lapse 2 * with, measuring 400 hour lapses, later it maintained high-level hydrophilicity of 4 * extent.

You appraised abrasion resistance, with rubbing test which uses plastic eraser.

As a result, # both 1 sample, #2 sample 10 times rubbing doing, it did not peel off.

With 24 hours room temperature sample half it soaked water resistance, in underwater, after several hours drying, with visual, it did with room temperature by contrasting external appearance of immersed part and unimmersed part.

As a result, # both 1 sample, #2 sample you did not observe fault.

【0038】

Working Example 2. (titanium dioxide+tin oxide, solid component concentration 5 weight%)

sol which disperses titanium dioxide particle which covered surface with the silica (pH 7, solid component concentration 10 weight%, average particle diameter approximately 30 nm) with, liquid which in order to become weight ratio 1/9, 3/7, 5/5, 7/3, 9/1, mixes the tin oxide sol (pH 10, solid component concentration 10 weight%, average particle diameter approximately 3 nm), in order with ultrapure water to become solid component concentration 5 weight%, it diluted, on respective glass substrate coating fabric did with flow coating method, # it acquired 3 sample~#7 sample by drying and solidification doing with room temperature.

Concerning production sample, hydrophilicization/hydrophilic maintainability talent under contact angle, interior illumination irradiating of water immediately after producing was appraised.

contact angle of water immediately after producing was # in each case of 3 sample~#7 sample 2 *.

hydrophilicization/hydrophilic maintainability talent under interior illumination irradiating ultraviolet light of illumination 0.01 mW/cm² to sample surface with white fluorescent lamp (Toshiba Corp. (DB 69-054-3517) make, 20 W, FL20SS* W/18), appraised by of 320 hour later and measuring contact angle of water of 500 hour later.

After # with 3 sample (1 / 9) 320 hour 3 *, as much as 500 hour later were maintained 3 *.

After # with 4 sample (3 / 7) 320 hour 2 *, as much as 500 hour later were maintained 2 *.

With 5 sample (5 / 5) 0 * with it became 320 hour, later 2 *

時間後も 2° を維持した。

#6 試料(7/3)では 320 時間後には 0° となり、500 時間後も 1° を維持した。

#7 試料(9/1)では 320 時間後は 2°、500 時間後も 2° を維持した。

【0039】

実施例 3.(酸化チタン+酸化錫、固形分濃度 8 重量%)

表面をシリカで被覆した酸化チタン粒子を分散したゾル(pH7、固形分濃度 10 重量%、平均粒径約 30nm)と、酸化錫ゾル(pH10、固形分濃度 10 重量%、平均粒径約 3nm)を重量比 1/9 及び 2/8 になるように混合した液を、超純水で固形分濃度 8 重量%になるように希釈し、それぞれガラス基板上にフロ-コ-ティング法で塗布し、室温で乾燥固化させることにより、#8 試料及び#9 試料を得た。

作製試料について、製造直後の水との接触角、室内照明照射下での親水化/親水維持性能を評価した。

製造直後の水との接触角は#8 試料、#9 試料のいずれも 3° であった。

室内照明照射下での親水化/親水維持性能は、白色蛍光灯(東芝製、20W、FL20SS・W/18)により試料表面に照度 0.01 mW/cm² の紫外線を照射し、420 時間後の水との接触角を測定することにより評価した。

その結果、#8 試料、#9 試料のいずれも 3° を維持した。

【0040】

実施例 4.(酸化チタン+酸化錫+ヒドロキシエチルセルロース(HEC))

表面をシリカで被覆した酸化チタン粒子を分散したゾル(pH7、固形分濃度 10 重量%、平均粒径約 30nm)と、酸化錫ゾル(pH10、固形分濃度 10 重量%、平均粒径約 3nm)と、予め超純水で 5%水溶液としておいたヒドロキシエチルセルロース(ダイセル化学、SP400)を重量比 30/60/10、20/70/10、25/70/5、20/75/5、10/80/10、10/85/5、30/65/5、50/40/10、40/50/10 になるように混合した液を、超純水で固形分濃度 8 重量%になるように希釈し、それぞれガラス基板上にフロ-コ-ティング法で塗布し室温で乾燥固化させることに

maintained as much as 500 hour later.

With 6 sample (7 / 3) 0 * with it became 320 hour, later 1 * maintained as much as 500 hour later.

After # with 7 sample (9 / 1) 320 hour 2 *, as much as 500 hour later were maintained 2 *.

[0039]

Working Example 3. (titanium dioxide+tin oxide, solid component concentration 8 weight%)

sol which disperses titanium dioxide particle which covered surface with the silica (pH 7, solid component concentration 10 weight%, average particle diameter approximately 30 nm) with, liquid which in order to become weight ratio 1/9 and 2/8, mixes tin oxide sol (pH 10, solid component concentration 10 weight%, average particle diameter approximately 3 nm), in order with ultrapure water to become solid component concentration 8 weight%, it diluted, on respective glass substrate coating fabric did with flow coating method, # it acquired 8 sample and # 9 sample by drying and solidification doing with room temperature.

Concerning production sample, hydrophilicization/hydrophilic maintainability talent under contact angle, interior illumination irradiating of water immediately after producing was appraised.

contact angle of water immediately after producing was # in each case of 8 sample, #9 sample 3 *.

hydrophilicization/hydrophilic maintainability talent under interior illumination irradiating irradiated ultraviolet light of illumination 0.01 mW/cm² to sample surface with white fluorescent lamp (Toshiba Corp. (DB 69-054-3517) make, 20 W, FL20SS* W/18), appraised by measuring contact angle of water of 420 hour later.

As a result, # 3 * it maintained in each case of 8 sample, #9 sample.

[0040]

Working Example 4. (titanium dioxide+tin oxide+hydroxyethyl cellulose (HEC))

sol which disperses titanium dioxide particle which covered surface with the silica (pH 7, solid component concentration 10 weight%, average particle diameter approximately 30 nm) with, tin oxide sol (pH 10, solid component concentration 10 weight%, average particle diameter approximately 3 nm) with, liquid which in order to become weight ratio 30/60/10, 20/70/10, 25/70/5, 20/75/5, 10/80/10, 10/85/5, 30/65/5, 50/40/10, 40/50/10, mixes hydroxyethyl cellulose (Daicel Chemical Industries Ltd. (DB 69-054-0729), SP400) which is made 5% aqueous solution beforehand with ultrapure water, in order with ultrapure water

より、#10 試料~#18 試料を得た。

作製試料について、製造直後の水との接触角、室内照明照射下での親水化/親水維持性能、耐摩耗性、耐水性、塗膜の透明度、液の安定性を評価した。

結果を表 1 に示す。

尚、室内照明照射下での親水化/親水維持性能、白色蛍光灯(東芝製、20W、FL20SS・W/18)により試料表面に照度 0.01mW/cm² の紫外線を照射し、96 時間後の水との接触角を測定することにより評価した。

塗膜の透明度はヘイズメータの H 値(%)により評価した。

液の安定性は 6 日放置後の液の外観(ゲル化、沈殿の有無)及び製造直後の水との接触角、室内照明照射下での親水化/親水維持性能、耐摩耗性といった基本的特性の変化の有無により評価した。

その他の評価項目の測定方法は実施例 1 と同様である。

【0041】

【表 1】

試料No	TiO ₂ /SnO ₂ /HEC	初期接触角	96h 後接触角	耐摩耗性	耐水性	H 値 (%)	液安定性
#10	30/60/10	5°	3°	>70	○	0.52	
#11	20/70/10	14°	3°	>70	○	0.51	○
#12	25/70/15	6°	3°	>70	○	0.54	○
#13	20/75/5	11°	3°	>70	○	0.56	○
#14	10/80/10	25°	3°	>70	○		
#15	10/85/5	16°	3°	40	○	0.71	○
#16	30/65/5	5°	3°	24		0.64	○
#17	50/40/10	4°	3°	26	○	1.15	○
#18	40/50/10	4°	3°	70	○	0.85	○

【0042】

#10 試料~#18 試料のいずれの試料も、製造直後の水との接触角は 30° 未満であった。

to become solid component concentration 8 weight%, in diluting, on respective glass substrate coating fabric doing with flow coating method and with room temperature drying and solidification doing depending, # 10 sample~#18 sample were acquired.

Concerning production sample, hydrophilicization/hydrophilic maintainability talent under contact angle, interior illumination irradiating of water immediately after producing, stability of clarity, liquid of abrasion resistance, water resistance, coating was appraised.

Result is shown in Table 1.

Furthermore it irradiated ultraviolet light of illumination 0.01 mW/cm² under interior illumination irradiating to sample surface hydrophilicization/hydrophilic maintainability talent, with white fluorescent lamp (Toshiba Corp. (DB 69-054-3517) make, 20 W, FL20SS* W/18), it appraised by measuring contact angle of water of 96 hours later.

You appraised clarity of coating with H value (%) of the haze meter.

As for stability of liquid you appraised external appearance of liquid after 6 days leaving (presence or absence of gelation, precipitation) and hydrophilicization/hydrophilic maintainability talent under contact angle, interior illumination irradiating of water immediately after producing, with presence or absence of change of the basic characteristic such as abrasion resistance.

measurement method of other analysis item is similar to Working Example 1.

【0041】

【Table 1】

【0042】

Each sample of 10 sample~#18 sample, contact angle of water immediately after producing 30° was under.

#10 試料~#18 試料のいずれの試料も、室内照明照射下で3°まで親水化された。

#10 試料~#18 試料のいずれの試料も、20 回以上のプラスチック消しゴム摺動に耐えた。

#10 試料~#18 試料のうちの測定した試料について、耐水性、液安定性は良好であった。

#10 試料~#18 試料のうちの測定した試料について、ヘイズメータの H 値は 2%未満であり概ね透明であった。

[0043]

実施例 5.(酸化チタン+酸化錫+PVA,固形分 5 重量%)

表面をシリカで被覆した酸化チタン粒子を分散したゾル(pH7、固形分濃度 10 重量%、平均粒径約 30nm)と、酸化錫ゾル(pH10、固形分濃度 10 重量%、平均粒径約 3nm)と、予め超純水で 4%水溶液としておいた部分ケン化型 PVA(日本合成ゴム、GL03)を重量比 55/5/40、50/10/40、60/10/30、30/30/40、35/30/35、50/25/25、35/35/30、50/40/10、10/60/30、20/60/20、20/70/10、10/80/10、15/80/5 になるように混合した液を、超純水で固形分濃度 5 重量%になるように希釈し、それぞれガラス基板上にフロ-コ-ティング法で塗布し室温で乾燥固化させることにより、#19 試料~#31 試料を得た。

作製試料について、製造直後の水との接触角、室内照明照射下での親水化/親水維持性能、耐摩耗性、耐水性を評価した。

結果を表 2 に示す。

尚、室内照明照射下での親水化/親水維持性能、白色蛍光灯(東芝製、20W、FL20SS・W/18)により試料表面に照度 0.01mW/cm²の紫外線を照射し、200 時間後の水との接触角を測定することにより評価した。

その他の評価項目の測定方法は実施例 1 と同様である。

[0044]

[表 2]

Each sample of 10 sample~#18 sample, 3 * to hydrophilicization was done under interior illumination irradiating.

It withstood each sample of 10 sample~#18 sample, plastic eraser rubbing of 20 time or greater.

water resistance、liquid ammonia characterization was satisfactory # concerning sample which among of 10 sample~#18 sample measured.

H value of haze meter under 2%, was transparent in general #concerning sample which among of 10 sample~#18 sample measured.

[0043]

Working Example 5. (titanium dioxide+tin oxide+PVA, solid component 5 weight%)

sol which disperses titanium dioxide particle which covered surface with the silica (pH 7、solid component concentration 10 weight%、average particle diameter approximately 30 nm) with, tin oxide sol (pH 10、solid component concentration 10 weight%、average particle diameter approximately 3 nm) with, liquid which in order to become weight ratio 55/5/40、50/10/40、60/10/30、30/30/40、35/30/35、50/25/25、35/35/30、50/40/10、10/60/30、20/60/20、20/70/10、10/80/10、15/80/5, mixes partially saponified type PVA (JSR Corporation (DB 69-056-7144), GL03) which is made 4% aqueous solution beforehand with ultrapure water, in order with ultrapure water to become solid component concentration 5 weight%, in diluting, on respective glass substrate coating fabric doing with flow coating method and with room temperature drying and solidification doing depending, # 19 sample~#31 sample were acquired.

Concerning production sample, hydrophilicization/hydrophilic maintainability talent under contact angle、interior illumination irradiating of water immediately after producing, abrasion resistance、water resistance was appraised.

Result is shown in Table 2.

Furthermore it irradiated ultraviolet light of illumination 0.01 mW/cm² under interior illumination irradiating to sample surface hydrophilicization/hydrophilic maintainability talent, with white fluorescent lamp (Toshiba Corp. (DB 69-054-3517) make, 20 W、FL20SS* W/18), it appraised by measuring contact angle of water of 200 hour later.

measurement method of other analysis item is similar to Working Example 1.

[0044]

[Table 2]

試料No	TiO ₂ /SnO ₂ /PVA	初期接触角	200h 後接触角	耐摩耗性	耐水性
#19	55/5/40	12°	0°		
#20	50/10/40	22°	3°	80	
#21	60/10/30	6°	0°		
#22	30/30/40	14°	2°		
#23	35/30/35	9°	0°		○
#24	50/25/25	14°	2°	10	
#25	35/35/30	5°	0°		
#26	50/40/10	6°	0°		○
#27	10/60/30	35°	3°	46	○
#28	20/60/20	17°	1°		○
#29	20/70/10	10°	0°		○
#30	10/80/10	16°	1°		○
#31	15/80/5	11°	0°		○

【0045】

#19 試料~#31 試料のいずれの試料も、製造直後の水との接触角は 40°未満であった。

#19 試料~#31 試料のいずれの試料も、室内照明照射下で 3°まで親水化された。

#19 試料~#31 試料のうちの測定した試料について、10 回以上のプラスチック消しゴム摺動に耐えた。

#19 試料~#31 試料のうちの測定した試料について、耐水性は良好であった。

【0046】

実施例 6.(酸化チタン+酸化錫+PVA,固形分 8 重量%)

表面をシリカで被覆した酸化チタン粒子を分散したゾル(pH7、固形分濃度 10 重量%、平均粒径約 30nm)と、酸化錫ゾル(pH10、固形分濃度 10 重量%、平均粒径約 3nm)と、予め超純水で 4%水溶液としておいた部分ケン化型 PVA(日本合成ゴム、GL03)を重量比 20/60/20、20/70/10、10/80/10になるように混合した液を、超純水で固形分濃度 8 重量%になるように希釈し、それぞれガラス基板上にフロ-コ-ティング法で塗布し室温で乾燥固化させることにより、#32 試料~#34 試料を得た。

作製試料について、製造直後の水との接触角及び室内照明照射下での親水化/親水維持性を評価した。

【0045】

Each sample of 19 sample~#31 sample, contact angle of water immediately after producing 40° was under.

Each sample of 19 sample~#31 sample, 3° to hydrophilicization was done under interior illumination irradiating.

It withstood plastic eraser rubbing of 10 times or more # concerning sample which among of 19 sample~#31 sample measured.

water resistance was satisfactory # concerning sample which among of 19 sample~#31 sample measured.

【0046】

Working Example 6. (titanium dioxide+tin oxide+PVA, solid component 8 weight%)

sol which disperses titanium dioxide particle which covered surface with the silica (pH 7, solid component concentration 10 weight%, average particle diameter approximately 30 nm) with, tin oxide sol (pH 10, solid component concentration 10 weight%, average particle diameter approximately 3 nm) with, liquid which in order to become weight ratio 20/60/20, 20/70/10, 10/80/10, mixes partially saponified type PVA (JSR Corporation (DB 69-056-7144), GL03) which is made 4% aqueous solution beforehand with ultrapure water, in order with ultrapure water to become solid component concentration 8 weight%, in diluting, on respective glass substrate coating fabric doing with flow coating method and with room temperature drying and solidification doing depending, # 32 sample~#34 sample were acquired.

Concerning production sample, contact angle of water immediately after producing and hydrophilicization/hydrophilic maintainability talent under interior illumination irradiating were examined.

製造直後の水との接触角は#32 試料(20/60/20)では32°、#33 試料(20/70/10)では27°、#34 試料(10/80/10)では30°であった。

室内照明照射下での親水化/親水維持性能は、白色蛍光灯(東芝製、20W、FL20SS・W/18)により試料表面に照度 0.01mW/cm² の紫外線を照射し、144 時間後の水との接触角を測定することにより評価した。

その結果、#8 試料、#9 試料のいずれも 3°まで親水化された。

【0047】

【発明の効果】

本発明によれば、作業上の繁雑さが少なくかつ安全であり、環境への影響も少ない液の安定性にも優れた一液タイプの水性液からなり、室温から 200 度程度の低温で基材に固着可能であり、かつ塗膜表面が光触媒性酸化チタンの光励起に応じて高度に親水化しうるコーティング組成物を提供することができる。

interior illumination irradiating were appraised.

contact angle of water immediately after producing was # with 32 sample (20/60 / 20) 32 °, # with 33 sample (20/70 / 10) 27 °, # with 34 sample (10/80 / 10) 30 °.

hydrophilicization/hydrophilic maintainability talent under interior illumination irradiating irradiated ultraviolet light of illumination 0.01 mW/cm² to sample surface with white fluorescent lamp (Toshiba Corp. (DB 69-054-3517) make, 20 W, FL20SS* W/18), appraised by measuring contact angle of water of 144 hours later.

As a result, # in each case of 8 sample, #9 sample 3 ° to hydrophilicization it was done.

[0047]

[Effects of the Invention]

According to this invention, complexity of in operation being little and safe, it consists of aqueous solution of single liquid type which is superior even in the stability of liquid whose also influence to environment is little, from room temperature with low temperature of 200 degrees extent it is fixation possible in the substrate, at same time coated surface high-level coating composition which hydrophilicization it can do can be offered according to photoexcitation of photocatalytic titanium dioxide.